

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-052631

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

B01D 71/64
B01D 69/08
B01D 71/56
// B01D 53/22
B01D 53/26

(21)Application number : 09-160405

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 03.06.1997

(72)Inventor : SAITO TOMONARI
OKADA TETSUO

(30)Priority

Priority number : 08162301 Priority date : 03.06.1996 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF HOLLOW FIBER MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a hollow fiber membrane having sufficient dehumidification properties by dry/wet- or wet-spinning a film making solution consisting of a water insoluble film making polymer such as poly(amide imide) and poly(ether imide) and a good solvent therefor, etc.

SOLUTION: At least one kind of poly(amide imide), poly(ether imide), and meta-type aromatic polyimide is used as a water insoluble film making polymer. A film making solution is prepared from the polymer, a good solvent such as dimethyl formamide, and inorganic salt such as lithium chloride or a water soluble polymer such as polyvinyl pyrrolidone. A hollow fiber membrane is prepared by the dry/wet spinning or wet spinning of the solution. The membrane has a sufficient dehumidification property, and a poly(ether imide) hollow fiber membrane, which has no trouble of end breakage in production, has good water permeability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	29.01.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	08.10.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3422657
[Date of registration]	25.04.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-21595
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	07.11.2002
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52631

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 71/64			B 0 1 D 71/64	
69/08			69/08	
71/56			71/56	
// B 0 1 D 53/22		9538-4D	53/22	
53/26			53/26	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)				

(21) 出願番号	特願平9-160405	(71) 出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月3日	(72) 発明者	斎藤 知成 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-162301	(72) 発明者	岡田 哲雄 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 6月3日	(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 中空糸膜の製造法

(57) 【要約】

【課題】 非水溶性膜形成重合体、その良溶媒および吸湿性乃至親水性物質よりなる製膜原液を乾湿式紡糸または湿式紡糸して中空糸膜を製造するに際し、除湿性がそこに付与されたものの製造法を提供する。また、ポリエーテルイミド中空糸膜にあつては、その製造時に糸切れがなく、しかも水透過性にすぐれたものの製造法を提供する。

【解決手段】 ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドまたはメタ型芳香族ポリアミドよりなる非水溶性膜形成重合体、その良溶媒および無機塩または水溶性重合体よりなる製膜原液を用いて乾湿式紡糸または湿式紡糸して中空糸膜を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドまたはメタ型芳香族ポリアミドよりなる非水溶性膜形成重合体、その良溶媒および無機塩または水溶性重合体よりなる製膜原液を用いて乾湿式紡糸または湿式紡糸することを特徴とする中空糸膜の製造法。

【請求項2】 分離膜として用いられる、請求項1記載の方法で製造された中空糸膜。

【請求項3】 除湿膜として用いられる、請求項1記載の方法で製造された中空糸膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中空糸膜の製造法に関する。更に詳しくは、分離膜、除湿膜等として好適に用いられる中空糸膜の製造法に関する。

【0002】

従来技術】ポリスルホンによって代表される通常の非水溶性膜形成重合体、その良溶媒およびポリビニルピロリドン等からなる製膜原液を乾湿式紡糸または湿式紡糸することによって得られる中空糸膜は、除湿性能を有しないかあるいはその性能が低いという欠点を有している。

【0003】また、非水溶性膜形成重合体がポリエーテルイミドの場合にあっては、ポリエーテルイミドをN-メチルピロリドン、ジクロロメタン等の溶媒に溶解させた溶液を基板上に流延し、これを凝固浴中に浸漬して凝固させ、ポリエーテルイミド分離膜を製造することが知られている(J. of Applied Polymer Sci. 第47巻第1621~1631頁、1993年)、このようにして製造されたポリエーテルイミド分離膜は、水透過性が悪いという欠点を有している。また、このような分離膜を中空糸膜として製膜しようとする、その製膜原液の溶液粘度が低いた、紡糸工程中での糸切れが起こり易いという問題点もみられる。

* 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非水溶性膜形成重合体、その良溶媒および吸湿性乃至親水性物質よりなる製膜原液を乾湿式紡糸または湿式紡糸して中空糸膜を製造するに際し、除湿性がそこに付与されたものの製造法を提供することにある。また、ポリエーテルイミド中空糸膜にあっては、その製造時に糸切れがなく、しかも水透過性にすぐれたものの製造法を提供することにある。

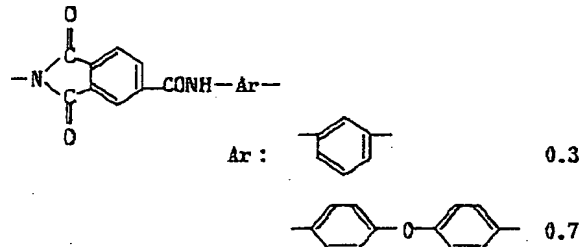
10 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドまたはメタ型芳香族ポリアミドよりなる非水溶性膜形成重合体、その良溶媒および無機塩または水溶性重合体よりなる製膜原液を用いて乾湿式紡糸または湿式紡糸して中空糸膜を製造することによって達成される。

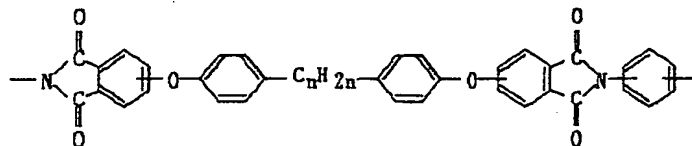
【0006】

【発明の実施の形態】非水溶性膜形成重合体としては、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドまたはメタ型芳香族ポリアミドの少なくとも一種が用いられる。

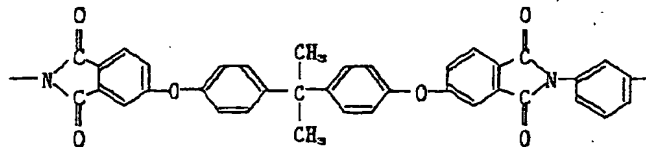
【0007】ポリアミドイミドとしては、次の一般式で表されるくり返し単位を有するアモコ・ジャパン製品トーロン4000Tなどの市販品をそのまま用いることができる。



【0008】ポリエーテルイミドとしては、次の一般式で表されるくり返し単位



を有するものが用いられ、実際には市販品、例えば次の※40※一般式で表されるくり返し単位



を有するゼネラル・エレクトリック社製品ULTEM1000などをそのまま用いることができる。

【0009】また、メタ型芳香族ポリアミドとしては、(m-フェニレンイソフタルアミド)が用いられ、実際には市販品、例えばデュポン社製品ノーメックスなどをその

まま用いることができる。

【0010】これらの非水溶性膜形成重合体は、その良溶媒であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、モルホリン、ジオキサン、ジ

クロロメタン等の有機溶媒、好ましくは非プロトン性極性溶媒中に、その溶液濃度が約10~30重量%、好ましくは約12~26重量%を占めるような割合で溶解させて用いられる。

【0011】このような非水溶性膜形成重合体溶液中には、更に無機塩または水溶性重合体が、約0.5~12重量%、好ましくは約1~10重量%を占めるような割合で添加される。無機塩としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等が用いられ、また水溶性高分子としては、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、カプロラクタム等が用いられる。中でも、ポリビニルピロリドンが好んで用いられ、それはK-15の低分子量物からK-90の高分子量物迄任意のものをを用いることができる。

【0012】中空糸膜への製膜は、一般的に行われている如く乾湿式紡糸法によって行われ、その際の紡糸ノズルと凝固浴面との間の距離(ノズルギャップ)は、数cm程度に迄設定しても紡糸膜の形状は安定しており、ポリエーテルイミドの場合にあっても糸切れを生ずることなく、水性凝固液が一般に用いられる凝固浴と接触させ、所望の中空糸膜状に製膜することができる。その際、必要に応じて、水、水溶性有機溶媒またはその水溶液などを芯液として用いることもできる。

【0013】

【発明の効果】本発明方法により、除湿膜(メンブレンドライヤー)として用いるのに十分な除湿性能を有する中空糸膜が得られる。また、ポリエーテルイミド中空糸膜の製造にあつては、水溶性高分子としてポリビニルピロリドンを用いることにより、紡糸安定性が良くて糸切れがなく、しかも水透過性にすぐれたポリエーテルイミド分離膜が得られる。このポリエーテルイミド分離膜は、窒素ガス等に対するガスバリア性にも極めて富んでおり、一方水蒸気の透過性にもすぐれているという、膜構造の適正化と親水性の向上効果もポリビニルピロリドンによってもたらされている。更に、分画分子量の測定結果から、多孔質膜の孔径制御を可能としていることが分かる。

【0014】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0015】実施例1

ポリアミドイミド(アモコジャパン製品トーロン4000T)18%(重量、以下同じ)およびポリビニルピロリドン(純正化学製品、K-90)3%をそれぞれ溶解させたジメチルホルムアミド溶液よりなる製膜原液を、水を芯液および凝固浴として乾湿式紡糸し、その後温水で24時間洗浄して、外径800 μ m、内径640 μ mの中空糸膜を得た。

【0016】この中空糸膜の内側に、相対湿度100%の窒素ガスを400ml/分の一定流量で流し、外側部分を2Torr(約267Pa)の減圧状態として、膜を通過した水蒸気を冷却トラップし、トラップされた水分重量の増加速度を求

め、これを中空糸膜の総内表面積で除した値(水重量増加係数)を除湿性能の評価とした。

【0017】求められた水重量増加係数は 8.4×10^{-4} [g/(分 \cdot cm 2)]であつて、長さ35cmのこの膜を用いることで、相対湿度100%の窒素ガスを28%以下にすることができた。

【0018】比較例1

ポリスルホン(アモコジャパン製品P1700)19%およびポリビニルピロリドン(純正化学製品、K-15)1%をそれぞれ溶解させたジメチルホルムアミド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径980 μ m、内径820 μ mの中空糸膜を得た。

【0019】この中空糸膜は気体透過性が著しく高く、水蒸気のみならず、窒素ガスをも透過させる。即ち、水重量増加係数の測定において、相対湿度100%の窒素ガスの流量400ml/分は、2Torrの減圧状態とすることにより150ml/分迄その流量を減少させた。また、この中空糸膜には選択的な水蒸気のための透過性能を示す除湿性能は、確認されなかった。

20 【0020】実施例2

ポリアミドイミド(トーロン4000T)12%およびポリビニルピロリドン(K-90)2%をそれぞれ溶解させたジメチルスルホキシド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして、乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径1000 μ m、内径700 μ mの中空糸膜を得た。

【0021】この中空糸膜の水重量増加係数は 7.7×10^{-4} [g/(分 \cdot cm 2)]であり、長さ35cmのこの膜を用いることで、相対湿度100%の窒素ガスを40%以下にすることができた。

30 【0022】比較例2

ポリスルホン(P1700)16%およびポリエチレングリコール(#600)5%をそれぞれ溶解させたジメチルアセトアミド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径800 μ m、内径600 μ mの中空糸膜を得た。この中空糸膜は気体透過性が著しく高く、除湿性能は確認されなかった。

【0023】実施例3

ポリエーテルイミド(GEプラスチックジャパン製品ウルテム1000)16%およびポリビニルピロリドン(K-15)3%をそれぞれ溶解させたジメチルアセトアミド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして、乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径800 μ m、内径600 μ mの中空糸膜を得た。

【0024】この中空糸膜の水重量増加係数は 8.0×10^{-4} [g/(分 \cdot cm 2)]であり、長さ60cmのこの膜を用いることにより、相対湿度100%の窒素ガスを30%以下にすることができた。

【0025】比較例3

ポリエーテルスルホン(アモコジャパン製品レーデルA100)20%およびポリビニルピロリドン(K-90)1%をそれぞれ溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液よりなる製膜原

液を、実施例1と同様にして、乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径900 μm 、内径700 μm の中空糸膜を得た。この膜は気体透過性が著しく高く、除湿性能は確認されなかった。

【0026】実施例4

メタ型芳香族ポリアミド（デュボン社製品ノーメックス）12%および塩化リチウム8%をそれぞれ溶解させたジメチルスルホキシド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして、乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径600 μm 、内径300 μm の中空糸膜を得た。

【0027】この中空糸膜の水重量増加係数は $5.0 \times 10^{-4} [\text{g}/\text{分} \cdot \text{cm}^2]$ であり、長さ60cmのこの膜を用いることにより、相対湿度100%の窒素ガスを50%以下にすることができた。

【0028】比較例4

ポリエーテルスルホン（レーデルA100）16%および塩化リチウム3%をそれぞれ溶解させたジメチルアセトアミド溶液よりなる製膜原液を、実施例1と同様にして、乾湿式紡糸および温水洗浄し、外径800 μm 、内径600 μm の中空糸膜を得た。この膜は気体透過性が著しく高く、除湿性能は確認されなかった。

【0029】実施例5

14%のポリエーテルイミド（ULTEM1000）および10重量%のポリビニルピロリドン（K-15）をそれぞれ溶解させたジメチルホルムアミド溶液よりなる製膜原液を、水を凝固浴として乾湿式紡糸し、中空糸膜を得た。このときの紡糸ノズルと水凝固浴面との間の距離（ノズルギャップ）が約

6cm以内の範囲では、糸切れもなく、形状の安定した中空糸膜が得られた。

【0030】ノズルギャップを5cmに設定したとき得られたポリエーテルイミド中空糸膜は、その断面の顕微鏡写真ではマクロポイド構造のみられない均一な多孔質膜であって、約5 kgf/cm^2 の内管部への加圧によっても膜の破断を生じなかった。この中空糸膜の純水透過流束は約6 $\text{ml}/\text{分} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{kgf}/\text{cm}^2)$ であり、また0.04 μm 径のコロイダルシリカの阻止率はほぼ100%であった。更に、この中空糸膜についての分画分子量を測定すると、ポリエチレングリコールとして約400程度であった。

【0031】比較例5

14%のポリエーテルイミド（ULTEM1000）を溶解させたジメチルホルムアミド溶液を用いて、実施例5と同様の中空糸膜の製膜が行われた。この場合には、ノズルギャップが約2cmの段階で紡糸膜は安定した形状を保つことが困難となり、紡糸途中での糸切れが生じ始めた。

【0032】ノズルギャップを1cmに設定したとき得られたポリエーテルイミド中空糸膜は、その断面の顕微鏡写真では膜の表層付近から内部に向かって指状のマクロポイドが顕著に形成されていることが分かり、約2 kgf/cm^2 の内管部への加圧によって膜が容易に破断した。この中空糸膜の純水透過流束は1 $\text{ml}/\text{分} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 以下と非常に低い透水性能しか示さなかった。また、この中空糸膜についての分画分子量を測定すると、ポリエチレングリコールとして約4000～6000程度であった。